

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

30 JUL 2005

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 036 179.7

Anmeldetag: 26. Juli 2004

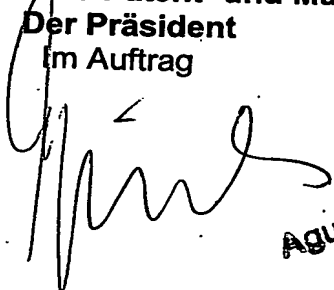
Anmelder/Inhaber: Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Kühlmittleitung

IPC: F 16 L, B 29 D, F 01 P

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 8. Dezember 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Agurks

Kühlmittleitung

Gegenstand der Erfindung ist eine mehrschichtige Kühlmittleitung, die eine Außenschicht aus einer Polyamidformmasse und eine Innenschicht aus einer stabilisierten Polyolefinformmasse enthält.

Im Bereich der Kühlmittleitung von Kraftfahrzeugen sind in den letzten Jahren steigende Anforderungen an die Langzeitbeständigkeit bei Wasser/Glykol-Innenkontakt sowie bei hohen Betriebstemperaturen des Leitungssystems zu verzeichnen. Die erforderlichen guten mechanischen Eigenschaften einschließlich der erforderlichen Berstdruckbeständigkeit bei erhöhten Temperaturen oberhalb von etwa 100 °C werden durch Polyamide erbracht. Reine Polyolefinleitungen zeigen in diesem erhöhten Temperaturbereich eine ungenügende Berstdruckfestigkeit; die Beständigkeit gegen Fette und Öle ist ebenfalls eingeschränkt.

Allerdings weisen Monoleitungen aus Polyamiden keine ausreichende Hydrolysebeständigkeit auf; durch das Quellungsverhalten in Kühlflüssigkeit wird die mechanische Festigkeit ebenfalls reduziert.

Aus diesem Grund sind im Stand der Technik mehrschichtige Kühlmittleitungen bekannt, die eine polyolefinische Innenschicht und eine Polyamidaußenschicht besitzen. Die Innenschicht wirkt als Wassersperre und schützt die Polyamidaußenschicht vor hydrolytischem Abbau.

Insbesondere die aufgrund der steigenden Leistungsdichte zunehmenden Motor- bzw. Motorraumtemperaturen erfordern Rohrleitungen, die unter anderem folgende Eigenschaften aufweisen:

- Hohe Berstdruckfestigkeit bei Temperaturen im Bereich von 130 °C und darüber;
- ausreichende Kälteschlagzähigkeiten auch nach Wärmealterung, nachstellbar durch Wasser/Glykol-Umpumptests ab ca. 130 °C über mindestens 1000 Stunden bzw. Wärmelagerungen bei erhöhten Temperaturen, z. B. 150 °C;

- ausreichende Schichtenhaftung auch nach Langzeitbelastung;
- wirtschaftliche Herstellung mit bekannter Coextrusionstechnik.

Die EP-A-0 436 923 beschreibt teilgewellte mehrschichtige Kühlmittleitungen aus einer
5 polyolefinischen Innenschicht und einer Polyamidaußenschicht, die gegebenenfalls über eine Haftvermittlerschicht miteinander verbunden sind.

Die EP-A-1 362 890 beschreibt mehrschichtige druckbeaufschlagte Fluidleitungen mit
mindestens einer weichen TPE-Innenschicht in Kombination mit einer äußeren Schicht auf
10 Polyamidbasis.

Die EP-A-0 671 582 beschreibt eine Kühlflüssigkeitsleitung aus mehreren Schichten mit einer
durch Stege in Längsrichtung modifizierten Wellgeometrie zur Reduzierung der Längenaus-
dehnung.

15 Die DE-A-44 28 236 beschreibt ein dreischichtiges Wellrohr als Kühlwasserschlauch mit einer Innenschicht aus einem modifizierten thermoplastischen Elastomer.

Die WO 01/42005 beschreibt eine Kühlflüssigkeitsleitung mit einer inneren elastomeren
20 Schicht und einer Polyamidaußenschicht.

Die WO 01/42701 beschreibt eine Kühlflüssigkeitsleitung mit einer Schicht aus einem Blend
aus Polyamid und Polypropylen als Haftvermittler, einer TPE-Innenschicht sowie einer
äußeren Polyamidschicht.

25 Die DE-A-37 15 251 beschreibt ein Zweischichtrohr mit dünner Polyolefin-Innenschicht.

Die genannten Schriften zeigen jedoch keinen Weg auf, wie die erhöhte Temperatur-
beständigkeit, die Berstdruckbeständigkeit bei den genannten Betriebstemperaturen und die
30 mechanische Langzeitbeständigkeit (insbesondere Schlagzähigkeit) erreicht werden können.

Der Schwachpunkt bei derartigen Rohren ist die polyolefinische Innenschicht. Es hat sich gezeigt, dass gerade Polypropylen unter den Betriebsbedingungen relativ rasch versprödet. Eine Ursache hierfür kann der im Kühlsystem gelöste Sauerstoff oder der von außen durch die Polymerschicht nach innen diffundierende Sauerstoff sein; vorhandene Metallspuren können
5 in die gleiche Richtung wirken. Das Problem macht sich in gesteigertem Maße dann bemerkbar, wenn die polyolefinische Innenschicht auf Kosten der Polyamidaußenschicht dicker ausgeführt wird, um eine ausreichende Wasserbarriere zum Schutz der außenliegenden Polyamidschicht zu ermöglichen. Es hat sich gezeigt, dass hierfür eine Schichtdicke der Polyolefinschicht von mindestens ca. 0,3 mm, besser jedoch von mindestens 0,4 mm
10 vorliegen muss.

Eine Konsequenz der Versprödung der Innenschicht ist häufig die, dass sich Mikrorisse bilden, in denen Kühlflüssigkeit zur Polyamidaußenschicht gelangt. Die dann einsetzende Hydrolyse führt zu einem erheblichen Rückgang der Berstdruckfestigkeit und schließlich zu
15 einem Versagen des Rohrs.

Es galt daher, diese Nachteile zu vermeiden und eine Kühlmittleitung mit hoher Langzeitbeständigkeit zur Verfügung zu stellen.

20 Diese Aufgabe wurde gelöst durch eine Kühlmittleitung, die folgende Schichten enthält:

- I. Eine Außenschicht aus einer Polyamidformmasse und
- II. eine Innenschicht, die Polypropylen sowie mindestens 0,02 Gew.-%, bevorzugt mindestens 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,2 Gew.-%, insbesondere
25 bevorzugt mindestens 0,3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 0,4 Gew.-% eines Wärmostabilisators enthält.

In einer möglichen Ausführungsform ist das Material der Innenschicht haftungsmodifiziert, z. B. durch Einbau von Säureanhydridgruppen. Geeignete Verfahren sind Stand der Technik
30 und entsprechende Produkte sind handelsüblich. Das Material der Innenschicht kann hierbei auch als Mischung eines unmodifizierten Polypropylentyps mit einem modifizierten

Polypropylentyp vorliegen.

In einer zweiten möglichen Ausführungsform besteht die Innenschicht aus zwei Subschichten, deren eine, an die Polyamidschicht angrenzende, haftungsmodifiziert ist und deren andere
5 nicht haftungsmodifiziert zu sein braucht. Abgesehen von der Haftungsmodifizierung können hier als Schichtenmaterialien unterschiedliche Polypropylenformmassen eingesetzt werden.

In einer weiteren möglichen Ausführungsform befindet sich zwischen den Schichten gemäß I. und II. eine Haftvermittlerschicht anderer Zusammensetzung. Hierzu sind aus dem Stand der
10 Technik beispielsweise Polyamid/Polypropylen-Blends bekannt, bei denen zumindest ein Teil der Polypropylenkomponente haftungsmodifiziert ist.

Als Polyamide kommen in erster Linie aliphatische Homo- und Copolykondensate in Frage, beispielsweise PA 46, PA 66, PA 68, PA 610, PA 612, PA 410, PA 810, PA 1010, PA 412,
15 PA 1012, PA 1212, PA 6, PA 7, PA 8, PA 9, PA 10, PA 11 und PA 12. (Die Kennzeichnung der Polyamide entspricht internationaler Norm, wobei die erste(n) Ziffer(n) die C-Atomzahl des Ausgangsdiamins und die letzte(n) Ziffer(n) die C-Atomzahl der Dicarbonsäure angeben. Wird nur eine Zahl genannt, so bedeutet dies, dass von einer α , ω -Aminocarbonsäure bzw. von dem davon abgeleiteten Lactam ausgegangen worden ist; im Übrigen sei verwiesen auf H.
20 Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, Seiten 272 ff., VDI-Verlag, 1976.)

Der Einsatz von PA612 ist hierbei bevorzugt, da dieses Polyamid einerseits bei hohen Einsatztemperaturen eine hohe Berstdruckfestigkeit besitzt, andererseits eine ausreichende Dimensionsstabilität in feuchter Atmosphäre.

25 Sofern Copolyamide verwendet werden, können diese z.B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Korksäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalin-2.6-dicarbonsäure usw. als Cosäure bzw. Bis(4-aminocyclohexyl)methan, Trimethylhexamethyldiamin, Hexamethyldiamin oder Ähnliches als Codiamin enthalten. Lactame wie Caprolactam oder Laurinlactam bzw.
30 Aminocarbonsäuren wie ω -Aminoundecansäure können als Cokomponente ebenfalls eingebaut sein.

Die Herstellung dieser Polyamide ist bekannt (z.B. D. B. Jacobs, J. Zimmermann, Polymerization Processes, S. 424 - 467, Interscience Publishers, New York, 1977; DE-AS 21 52 194).

- 5 Darüber hinaus sind als Polyamide auch gemischte aliphatisch/aromatische Polykondensate geeignet, wie sie z. B. in den US-PSS 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 und 3 393 210 sowie in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Aufl., Vol. 18, Seiten 328 ff. und 435 ff., Wiley & Sons, 1982, beschrieben werden.

10

- Die Polyamidformmasse kann entweder eines dieser Polyamide oder mehrere als Gemisch enthalten. Weiterhin können bis zu 50 Gew.-% andere Thermoplaste enthalten sein, sofern diese die Verbundfähigkeit nicht stören, insbesondere schlagzähmachende Kautschuke wie Ethylen/Propylen- oder Ethylen/Propylen/Dien-Copolymere, Polyolefine (EP-0 731 308 A),
15 Polypentenylen, Polyoctenylen, statistische bzw. blockartig aufgebaute Copolymere aus alkenylaromatischen Verbindungen mit aliphatischen Olefinen oder Dienen (EP-A-0 261 748) oder Kern/Schale-Kautschuke mit einem zähelastischen Kern aus (Meth)Acrylat-, Butadien- oder Styrol/Butadien-Kautschuk mit Glastemperaturen $T_g < -10^\circ\text{C}$, wobei der Kern vernetzt sein kann und die Schale aus Styrol und/oder Methylmethacrylat und/oder weiteren
20 ungesättigten Monomeren aufgebaut sein kann (DE-OSS 21 44 528, 37 28 685).

- Das Polyamid weist bevorzugt einen Überschuss an Aminoendgruppen auf, der in der Regel davon herrührt, dass bei der Herstellung ein Diamin als Molekulargewichtsregler eingesetzt wurde. Der Überschuss an Aminoendgruppen kann auch durch Mischen eines
25 aminogruppenarmen und eines aminogruppenreichen Polyamids eingestellt werden. Das Verhältnis von Aminoendgruppen zu Carboxylendgruppen soll mindestens 51 : 49, bevorzugt mindestens 55 : 45, besonders bevorzugt mindestens 60 : 40 und insbesondere bevorzugt mindestens 70 : 30 betragen.

- 30 Daneben kann die Polyamid-Formmasse noch kleinere Mengen von Zusatzstoffen enthalten, die zum Einstellen bestimmter Eigenschaften benötigt werden. Beispiele hierfür sind

- Pigmente bzw. Füllstoffe wie Ruß, Titandioxid, Zinksulfid, Silikate oder Carbonate, Verarbeitungshilfsmittel wie Wachse, Zinkstearat oder Calciumstearat, Flammenschutzmittel wie Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid oder Melamincyanurat, Glasfasern, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren sowie Zusätze, die dem Produkt antielektrostatische
5. Eigenschaften oder eine elektrische Leitfähigkeit verleihen wie z. B. Kohlenstofffasern, Graphitfibrillen, Fasern aus rostfreiem Stahl bzw. Leitfähigkeitsruß.

In einer speziellen Ausführungsform enthält die Formmasse 1 bis 25 Gew.-% Weichmacher, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%.

10

Weichmacher und ihr Einsatz bei Polyamiden sind bekannt. Eine allgemeine Übersicht über Weichmacher, die für Polyamide geeignet sind, können Gächter/Müller, Kunststoffadditive, C. Hanser Verlag, 2. Ausgabe, S. 296 entnommen werden.

- 15 Als Weichmacher geeignete, übliche Verbindungen sind z. B. Ester der p-Hydroxybenzoesäure mit 2 bis 20 C-Atomen in der Alkoholkomponente oder Amide von Arylsulfonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen in der Aminkomponente, bevorzugt Amide der Benzolsulfonsäure.

Als Weichmacher kommen u. a. p-Hydroxybenzoesäureethylester, p-Hydroxybenzoesäure-octylester, p-Hydroxybenzoesäure-i-hexadecylester, Toluolsulfonsäure-n-octylamid, Benzolsulfonsäure-n-butylamid oder Benzolsulfonsäure-2-ethylhexylamid infrage.

- Die Polypropylenformmasse der Innenschicht kann grundsätzlich jeden handelsüblichen Polypropylentyp enthalten, beispielsweise isotaktisches oder syndiotaktisches
- 25 Homopolypropylen, ein Randomcopolymer von Propen mit Ethen und/oder Buten-1, ein Ethylen-Propylen-Blockcopolymer, ein thermoplastisches Elastomer auf Polypropylenbasis und dergleichen. Das Polypropylen kann nach jedem bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise nach Ziegler-Natta oder mittels Metallocenkatalyse. Es kann eine Schlagzähkomponente wie z. B. EPM- oder EPDM-Kautschuk oder SEBS enthalten. Darüber
- 30 hinaus können die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten sein, beispielsweise Pigmente bzw. Füllstoffe wie Ruß, Titandioxid, Zinksulfat, Silikate oder Carbonate oder

Verarbeitungshilfsmittel wie Wachse, Zinkstearat oder Calciumstearat. Übliche Anteile an Polypropylen in der Formmasse sind beispielsweise mindestens 50 Gew.-%, mindestens 60 Gew.-%, mindestens 70 Gew.-%, mindestens 80 Gew.-% oder mindestens 90 Gew.-%.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Polypropylen ein Heterophasen-Copolymer von Propen und Ethen. Derartige Heterophasen-Copolymere können beispielsweise in einem zweiphasigen Prozess hergestellt werden, der in etwa wie folgt abläuft: Zuerst wird, z. B. mit einem Ziegler-Natta-Katalysator, ein hoch isotaktisches Polypropylen hergestellt, wobei unter Umständen eine kleine Menge Ethen anwesend sein kann, was ein Random-Polymerisat
- 10 ergibt. Dieses Material fungiert als Matrix eines Heterophasen-Copolymers. In einem zweiten Reaktionsschritt (gegebenenfalls in einem anderen Reaktor) wird gegebenenfalls ein zweiter Katalysator eingebracht, z. B. ein Metallocenkatalysator. Nun erfolgt eine Copolymerisation von Ethen mit Propen, wobei sich diese Polymerisation in Hohlräumen des ersten Polymerisats abspielt. Dadurch wird das zweite Polymerisat dort eingelagert.

15

- In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Formmasse der Innenschicht oder einer der Innen-Subschichten 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% eines nanoskaligen Füllstoffs. Dies sind beispielsweise modifizierte Schichtsilikate. Ihr Aspektenverhältnis (der Quotient aus lateralen Dimensionen
- 20 und Schichtdicke) beträgt in der Regel mindestens 20, bevorzugt mindestens 30 und besonders bevorzugt mindestens 50, wobei die Schichtdicke 0,5 bis 50 nm, bevorzugt 1 bis 35 nm und besonders bevorzugt 1 bis 20 nm beträgt. Polymere Nanocomposites aus organophilierten Schichtsilikaten und Polymeren wurden erstmals in der US-PS 2 531 396
- 25 beschrieben. Die Organophilierung von Schichtsilikaten ist beispielsweise auch aus den US-PSS 2 531 472, 2 996 506, 4 105 578, 4 412 018, 4 434 075, 4 434 076, 4 450 095 und 4 874 728 bekannt. Eine Übersicht zum Thema Schichtsilikate findet man im Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Arnold F. Holleman, Niels Wiberg, 91.-100. Auflage, Verlag Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1985, Seiten 764 bis 786.

- 30 Organische modifizierte Schichtsilikate werden von diversen Firmen angeboten, beispielsweise von Südchemie AG (Markenname: Nanofil), Southern Clay Products

(Markenname: Cloisite), Rheox GmbH (Markenname: Bentone), Laporte (Markenname: Laponite), COOP Chemical (Markenname: Somasif) und TOP (Markenname: Planomer).

5 Besonders geeignete nanoskalige Füllstoffe sind die Schichtsilikate Montmorillonit, Hectorit, Saponit sowie synthetische Schichtsilikate.

10 Der Wärmestabilisator ist beispielsweise ein sterisch gehindertes Phenol oder eine Schwefelverbindung, wie z. B. ein Dialkylester der Thiopropionsäure oder ein Thiodiethyldiester. Derartige Verbindungen sind handelsüblich; selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Wärmestabilisatoren eingesetzt werden.

15 Darüber hinaus kann die Polypropylenformmasse der Innenschicht oder einer der Innensubschichten, vorzugsweise die innerste hiervon, einen Metalldesaktivator enthalten, beispielsweise in Mindestmengen von 0,01 Gew.-%, 0,03 Gew.-%, 0,06 Gew.-% 0,1 Gew.-% oder 0,15 Gew.-%, wobei jeder für Polyolefine übliche Metalldesaktivator verwendet werden kann; z. B. kommen Hydrazide in Frage.

20 Die Polypropylen-Innenschicht gemäß II. besitzt im bevorzugten Fall eine Dicke von mindestens 0,3 mm und besonders bevorzugt von mindestens 0,4 mm. Die Gesamtwandstärke des Rohres liegt hierbei vorzugsweise im Bereich von 0,8 bis 2,5 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,9 bis 2 mm und insbesondere bevorzugt im Bereich von 1 bis 1,5 mm; der Außendurchmesser des Rohres liegt vorzugsweise im Bereich von 8 bis 50 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 40 mm und insbesondere bevorzugt im Bereich von 12 bis 30 mm.

25

Die erfindungsgemäße Kühlmittleitung kann in gerader oder in gewellter Form ausgeführt sein oder ist nur in Teilabschnitten gewellt. Sie lässt sich in einer oder mehreren Stufen durch Spritzgießen, Coextrusion, sequentielle Coextrusion, Coextrusionsblasformen oder Ummantelungsverfahren herstellen. Weiterhin ist es möglich, die Leitung mit Hilfe des
30 sogenannten Conex-Verfahrens herzustellen. Es handelt sich hierbei um eine Coextrusion, wobei die einzelnen Schichten vergleichbar wie bei einem Wickelverfahren aufeinander

aufgetragen werden (WO 97/28949).

In einer bevorzugten Ausführungsform besitzt das Wellrohr eine glatte Innenschicht. Die Außenschicht ist hierbei gewellt (gegebenenfalls zusammen mit einer Haftvermittlerschicht) und in den Wellentälern mit der Innenschicht haftend verbunden. Dies hat den Vorteil, dass der Strömungswiderstand niedrig ist, die Wanddicke gleichmäßig ist und insbesondere im Vergleich zu konventionellen Wellrohren keine lokalen übermäßigen Verstreckungen vorliegen; zudem vermeidet man hierdurch Sicken, in denen sich Ablagerungen bilden können.

10

Die erfindungsgemäße Kühlmittleitung besteht kurzzeitig Spitzenbelastungen von 130 bis 150 °C, wie sie in Motornähe vorkommen, sie besitzt eine hohe Wärmealterungsbeständigkeit und gute Berstdruckfestigkeit und kann bei einer Dauergebrauchstemperatur von bis zu 140 °C eingesetzt werden.

Patentansprüche:

1. Kühlmittleitung, die folgende Schichten enthält:

- 5 I. Eine Außenschicht aus einer Polyamidformmasse und
 II. eine Innenschicht, die Polypropylen sowie mindestens 0,02 Gew.-% eines
 Wärmestabilisators enthält.

2. Kühlmittleitung gemäß Anspruch 1,

10 dadurch gekennzeichnet,

 dass die Schichten gemäß I. und II. durch eine Haftvermittlerschicht miteinander
 verbunden sind.

3. Kühlmittleitung gemäß Anspruch 1,

15 dadurch gekennzeichnet,

 dass das Material der Innenschicht haftungsmodifiziert ist.

4. Kühlmittleitung gemäß Anspruch 1,

 dadurch gekennzeichnet,

20 dass die Innenschicht aus zwei Subschichten besteht, deren eine, an die Polyamidschicht
 angrenzende, haftungsmodifiziert ist.

5. Kühlmittleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,

 dadurch gekennzeichnet,

25 dass der Wärmestabilisator ein sterisch gehindertes Phenol oder eine Schwefelverbindung
 ist.

6. Kühlmittleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,

 dadurch gekennzeichnet,

30 dass die Formmasse der Innenschicht oder einer der Innen-Subschichten 0,1 bis 50 Gew.-%
 eines nanoskaligen Füllstoffs enthält.

7. Kühlmittleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Formmasse der Innenschicht oder einer der Innen-Subschichten einen
Metalldeaktivator enthält.

5

8. Kühlmittleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Schicht gemäß II. eine Dicke von mindestens 0,3 mm besitzt.

- 10 9. Kühlmittleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass sie in Teilabschnitten oder vollständig gewellt ist.

- 15 10. Kühlmittleitung gemäß Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass sie als Wellrohr mit glatter Innenschicht ausgebildet ist.

- 20 11. Kühlmittleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polypropylen der Schicht gemäß II. ein Heterophasen-Copolymer von Propen
und Ethen ist.

Zusammenfassung:

Eine Kühlmittleitung, die folgende Schichten enthält:

- 5 I. Eine Außenschicht aus einer Polyamidformmasse und
- II. eine Innenschicht, die Polypropylen sowie mindestens 0,02 Gew.-% eines Wärmestabilisators enthält,

besitzt eine hohe Wärmealterungsbeständigkeit und Berstdruckfestigkeit.

R

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/053547

International filing date: 21 July 2005 (21.07.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 036 179.7
Filing date: 26 July 2004 (26.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 09 August 2005 (09.08.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.